



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 163 955 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.12.2001 Patentblatt 2001/51

(51) Int Cl.7: **B01J 23/75**, B01J 23/755,
B01J 21/06, B01J 35/10,
B01J 37/03, C07C 209/36,
C07C 29/141

(21) Anmeldenummer: 01110932.9

(22) Anmeldetag: 05.05.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Geyer, Reinhard, Dr.
01620 Halle (DE)
- Schödel, Rainer, Dr.
06179 Teutschenthal (DE)
- Kraak, Peter, Dr.
04159 Leipzig (DE)
- Keck, Michael
06667 Reichardtswerben (DE)

(30) Priorität: 14.06.2000 DE 10028436
29.11.2000 DE 10059319

(71) Anmelder: KataLeuna GmbH Catalysts
06236 Leuna (DE)

(74) Vertreter: Schrell, Andreas, Dr. et al
Gleiss & Grosse, Patentanwaltskanzlei,
Maybachstrasse 6 A
70469 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:
• Birke, Peter, Prof. Dr.
06179 Langenbogen (DE)

(54) **Hydrierkatalysator zur Reduktion funktioneller Gruppen und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hydrierkatalysator zur Reduktion funktioneller Gruppen und Verfahren zu seiner Herstellung. Der Hydrierkatalysator

enthält als katalytisch aktives Metall Nickel und schließlich oder Kobalt, welches auf einem TiO₂-haltigen Träger aufgebracht ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Katalysator, der für die Hydrierung von funktionellen Gruppen organischer Verbindungen in neutralen sauren oder basischen Medien, insbesondere für die Hydrierung von Nitrogruppen in Nitroaromaten zu den entsprechenden Aminen, für die Hydrierung von Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen, für die Hydrierung von Nitrilen zu den Aminen und für die reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen eingesetzt werden kann und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Diese Hydrierungen werden sowohl im Festbettreaktor als auch im Batch-Reaktor ausgeführt. Am häufigsten werden technisch diese Hydrierungen in der Flüssigphase mit suspendiertem Katalysator vorgenommen, wobei die Verfahren sich durch die Reaktionstemperatur, Druck, Katalysator, Lösungsmittel und Art der Reaktionsführung unterscheiden.

[0003] Die katalytische Hydrierung von Glukose zu Sorbitol mit einem Ni-SiO₂-Al₂O₃-Katalysator wird in NL 8 102 190 offenbart. Der Einsatz von Ni-Cu-Trägerkatalysatoren für die Glukosehydrierung ist in der DD 217 996 beschrieben. Als Träger werden SiO₂, Al₂O₃ und SiO₂-Al₂O₃ verwendet. In DD 156 175 wird die Sorbitolgewinnung durch Hydrierung von Glukose in Gegenwart eines Ni-SiO₂-Katalysators beschrieben. Entsprechend der Patentschrift SU 565 040 verläuft die Hydrierung zu Sorbitol am Raney-Ni bei einer Katalysatorkonzentration von 5 - 6 %, Temperaturen von 110 bis 150 °C und Drücken von 40 bis 60 bar nach 1 bis 2 h mit guten Ausbeuten. US 4 694 113 beschreibt einen Zweistufenprozeß für die Hydrierung von Glukose zu Sorbitol: In der ersten Stufe werden etwa 95 % der Glukose in Gegenwart eines Ni-Katalysators zu Sorbitol hydriert; nach Abtrennung des Ni-Katalysators wird der Rest der Glukose mit einem Ru-Katalysator zu Sorbitol hydriert.

[0004] Die Hydrierung von 2,4-Dinitrotoluol in Gegenwart der Katalysatoren Pd/C, Raney-Kobalt beziehungsweise Platinschwarz wird im Patent J 551 33 33 offenbart. Ein Ni-Kieselgur-Trägerkatalysator wird für die Hydrierung von Di-Nitrobenzophenon zum Diamin in der EP 98 681 offenbart. In der EP 3 537 247A wird die Hydrierung von Di-Nitroverbindungen zu den Diaminen in Gegenwart von modifizierten Raney-Nickel-Katalysatoren beschrieben. Das bevorzugte Katalysatorensystem enthält neben Ni, Fe, Cr, Mo, W, V, Ti, Nb, Re, Ru, Zr und/oder Hf.

[0005] Die EP 0 335 222 lehrt die Anwendung von Ni-Al₂O₃/ZrO₂-Trägerkatalysatoren für die Hydrierung von Nitrilen, Aromaten, Nitroverbindungen und Olefinen. Beansprucht wird insbesondere die gleichzeitige Fällung von Ni, Zr und Al auf Trägern bei 50 - 120 °C und bei pH 7,3 - 9, wobei als Träger Aktivkohle, Al₂O₃, SiO₂, Kieselgur unter anderem eingesetzt werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf eine homogene Ausfällung der Komponenten gelegt.

[0006] Ni-Al₂O₃/ZrO₂-Katalysatoren werden in der SU-PS 28 31 85 offenbart. Sie werden durch Fällern von Ni und Al₂O₃ auf ZrO₂ hergestellt. Gemäß der Lehre der US-PS 2 564 331 wird ein Ni-ZrO₂-Katalysator durch Fällern eines Nickel- und Zirkoniumcarbonatgemisches mit anschließendem Waschen, Trocknen und Reduzieren bei 250 bis 350 °C hergestellt. Der Katalysator enthält maximal 10 Masse-% ZrO₂.

[0007] In der DE-AS 1 257 753 wird ebenfalls die Fällung der unlöslichen Carbonate beschrieben. Der Fällvorgang wird durch Verdampfen von CO₂ und NH₃ aus einer Mischsalzlösung von Ammoniumzirkonylcarbonat und Nickelammincarbonat ausgelöst.

[0008] Die EP 0 672 452 offenbart Katalysatoren zur Hydrierung organischer Verbindungen, die im wesentlichen 65 bis 80 Masse-% Ni, berechnet als NiO, 10 bis 25 Masse-% SiO₂, 2 bis 10 Masse-% Zr, berechnet als ZrO₂ und 0 bis 10 Masse-% Al, berechnet als Al₂O₃, enthalten, wobei die Summe aus dem Gehalt an SiO₂ und Al₂O₃ mindestens 15 Masse-% beträgt. Die Herstellung dieser Katalysatoren erfolgt durch Zugabe einer sauren wässrigen Lösung von Ni-, Zr- und gegebenenfalls Aluminiumverbindungen. Während der Fällung wird der pH-Wert zunächst auf 4,0 bis 6,5 abgesenkt und nachfolgend auf 7 bis 8 eingestellt. Das Fällprodukt wird getrocknet, calciniert und verformt.

[0009] Für die Hydrierung von Nitrilen zu Aminen werden bevorzugt Raney-Ni-Katalysatoren beschrieben. Die FR 2722710 offenbart einen Raney-Ni-Katalysator, der mit Elementen der 4., 5. und 6. Nebengruppe dotiert ist.

[0010] Raney-Ni und Raney-Co-Katalysatoren werden in der WO 9527695 für die reduktive Aminierung von Hydroxyaldehyden zu Hydroxyaminen offenbart.

[0011] Die Anwendung von Co-TiO₂-Trägerkatalysatoren mit Zusätzen von SiO₂ und ZrO₂ wird in der US-PS 5169821 für die Fischer-Tropsch-Synthese offenbart, wobei die Katalysatorherstellung in zwei Stufen erfolgt: Fällern des TiO₂ mit nachfolgender Calcination des Trägers und anschließender Auffällung des Co²⁺-carbonates.

[0012] Die bisher bekannten Ni-, Co- und Co-Ni-Hydrierkatalysatoren weisen den entscheidenden Nachteil auf, dass unter alkalischen und sauren Reaktionsbedingungen eine relativ schnelle Alterung der Katalysatoren eintritt. Grundlagenuntersuchungen ergaben, dass die Alterung insbesondere auf schnelles Wachstum der Ni-Kristallite zurückzuführen ist.

[0013] Der Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, Nickel- und/oder Kobalt-haltige Trägerkatalysatoren bereitzustellen, die unter sauren oder basischen Reaktionsbedingungen eine höhere Lebensdauer aufweisen.

[0014] Dieses Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein Katalysator, der insbesondere für die Hydrierung funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen, insbesondere für die Hydrierung von Nitrogruppen in Nitroaromaten zu den entsprechenden Aminen, für die Hydrierung von Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden

Alkoholen, für die Hydrierung von Nitrilen zu den Aminen und für die reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen, enthaltend Nickel und/oder Kobalt auf einem TiO_2 -haltigen Träger bereitgestellt wird, wobei der Katalysator reduziert oder reduziert und stabilisiert ist, Metallkristallite mit Kristallitgrößen $<120 \text{ \AA}$, im reduzierten und passivierten Zustand einen Ni- und/oder Co-Gehalt von 20 bis 80 Masse-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators), einen TiO_2 -Gehalt von 10 - 80 Masse-%, einen SiO_2 -Gehalt von 0 bis 20 Masse-%, einen ZrO_2 -Gehalt von 0 - 60 Masse-%, einen HfO_2 -Gehalt von 0 - 5 Masse-% (jeweils bezogen auf Gesamtmasse des Katalysators) aufweist und nach einer ein-
 5 stündigen Nachreduktion bei 100°C einen Reduktionsgrad von mindestens 55 % besitzt.

[0015] Die Erfindung sieht also die Bereitstellung eines Katalysators vor, der als katalytisch aktives Metall Nickel, Kobalt oder Nickel und Kobalt aufweist, also Nickel- und/oder Kobaltmetallhaltig ist, wobei diese Metalle oder dieses
 10 Metall auf einem Träger umfassend TiO_2 geträgt ist. Der TiO_2 -Gehalt beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, 10 bis 80 Masse-%, vorzugsweise 20 bis 80 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators (inklusive Träger). Erfindungsgemäß ist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform vorgesehen, dass der TiO_2 -haltige Träger zusätzlich SiO_2 - und/oder ZrO_2 und/oder HfO_2 aufweist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann der SiO_2 -Gehalt bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators (das heißt einschließlich des Trägers) bis
 15 zu 20 Masse-% betragen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann der ZrO_2 -Gehalt bis zu 60 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, betragen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann der HfO_2 -Gehalt bis zu 5 Masse-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators) betragen.

[0016] Der Reduktionsgrad wird nach einer einstündigen Nachreduktion des stabilisierten Katalysators bei 100°C im Wasserstoffstrom (Belastung: 1000 v/vh) bestimmt. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff Reduktionsgrad der Anteil des metallischen Ni und/oder Co am Gesamt-Ni und Co-Gehalt verstanden.

[0017] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, dass der vorgenannte Katalysator bei Metallgehalten von Nickel, Kobalt oder Nickel und Kobalt >50 Masse-% eine durchschnittliche Metallkristallitgröße von $<100 \text{ \AA}$. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, dass der Katalysator bei Metallgehalten von Nickel, Kobalt oder Nickel und Kobalt <50 Masse-% eine durchschnittliche Metallkristallitgröße von $<60 \text{ \AA}$ aufweist.
 25

[0018] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die reduzierten und nicht stabilisierten oder die reduzierten und stabilisierten Katalysatoren in ein geeignetes Medium eingetragen.

[0019] Als Medium können je nach Anwendungsfall Wasser, Alkohole, Fettamine oder andere Schutzmittel verwendet werden.

[0020] Die Katalysatoren können aber auch in reduzierter und stabilisierter Form als Pulver mit Korngrößen von 1 bis 200 \mu m , vorzugsweise von 1 bis 30 \mu m , eingesetzt werden. Die Katalysatoren können selbstverständlich auch als Formlinge ausgeführt sein.

[0021] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Katalysatoren in vorteilhafter und überraschender Weise durch ihre verlängerte Lebensdauer bei verbesserter katalytischer Aktivität für die Zielprodukte aus, insbesondere, wenn alkalische oder saure Reaktionsbedingungen vorliegen. Offenbar werden bei der erfindungsgemäßen Herstellung Ni- und/oder Co-Phasen gebildet, die zu besonders aktiven und stabilen Katalysatoren führen. Der erfindungsgemäße Katalysator ist für die Hydrierung von funktionellen Gruppen organischer Verbindungen in neutralen, insbesondere aber auch in sauren oder basischen Medien besonders geeignet. Die Erfindung löst dieses Problem auch durch das Bereitstellen eines Verfahrens zur Herstellung eines solchen Katalysators.

[0022] Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform also auch ein Verfahren zur Herstellung des vorgenannten Katalysators, wobei durch Fällen aus einer Salzlösung enthaltend a) Ni^{2+} und Ti^{4+} , b) Ni^{2+} , Co^{2+} und Ti^{4+} oder c) Co^{2+} und Ti^{4+} durch Zugabe einer basischen Lösung, insbesondere einer Lösung von NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Substanzen, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 9,5 ein Fällprodukt erhalten wird, welches nach Filtration gewaschen, danach bei Temperaturen von 80°C bis 150°C getrocknet, anschließend bei Temperaturen von 250 bis 700°C calciniert, gegebenenfalls danach inertisiert und anschließend mit Wasserstoff bei Temperaturen von 300°C bis 550°C reduziert, gegebenenfalls inertisiert und abschließend stabilisiert wird oder in ein Medium eingetragen wird.
 45

[0023] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann vorgesehen sein, dass die Lösung enthaltend ein Gemisch aus Salzen, also die Salzlösung, enthaltend a) Ni^{2+} und Ti^{4+} , b) Ni^{2+} , Co^{2+} und Ti^{4+} oder c) Co^{2+} und Ti^{4+} zusätzlich Zr^{4+} enthält. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass die Lösung enthaltend ein Gemisch aus Salzen neben den vorgenannten Komponenten auch Hf^{4+} enthält. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der basischen Lösung von NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Substanzen eine lösliche Si^{4+} -Verbindung, zum Beispiel Wasserglas zugesetzt.

[0024] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Lösung enthaltend ein Gemisch aus Salzen Anteile von TiO_2 oder TiO_2 - ZrO_2 -Gemischen oder TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 -Gemischen, vorzugsweise in suspensierter Form, wobei im erfindungsgemäß hergestellten reduzierten Katalysator der Anteil des Trägers aus den oxidischen Zusätzen in besonders bevorzugter Ausführungsform 80 Masse-% (bezogen auf Masse des Trägers) nicht übersteigt. Maximal 80 % der Masse des Trägers stammen aus dem Zusatz von festem TiO_2 , ZrO_2 beziehungsweise SiO_2 . Die restlichen Anteile
 55

des Trägers stammen aus der Fällung aus den Ti^{4+} - und Zr^{4+} -Salzlösungen.

[0025] Die Erfindung sieht also in besonders bevorzugter Ausführungsform vor, dass die als Träger eingesetzten Substanzen wie TiO_2 , ZrO_2 oder SiO_2 in der Fälllösung sowohl in fester als auch in gelöster Form eingesetzt werden können.

[0026] Die Herstellung des Fällproduktes erfolgt also durch Zugabe der genannten basischen Lösung zu der Ni^{2+} - oder/und Co^{2+} - und Ti^{4+} - oder Ti^{4+} - und Zr^{4+} -Salzlösung, die gegebenenfalls TiO_2 oder TiO_2 - ZrO_2 -Gemische oder TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 -Gemische enthält, wobei diese Zugabe soweit und solange erfolgt, bis die Fällsuspension einen pH-Endwert von 7,5-9,5 erreicht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass der genannten basischen Lösung eine lösliche Si^{4+} -Verbindung, zum Beispiel Wasserglas, zugesetzt wird.

[0027] Des weiteren sieht die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform vor, dass die Fällung bei Temperaturen von 65°C bis 100°C vorgenommen wird. In bevorzugter Ausführung kann vorgesehen sein, dass nach Erreichen des End-pH-Wertes die erhaltene Fällsuspension zum Beispiel für 0,5 bis 4 Stunden nachgerührt wird, bevor eine Weiterbearbeitung erfolgt. Die Reduktion und Passivierung oder der Eintrag des Ni- und/oder Co -haltigen Trägerkatalysators in ein Schutzmedium kann in üblicherweise vorgenommen werden und ist in den Ausführungsbeispielen beschrieben.

[0028] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0029] Der Gegenstand der Erfindung wird an folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

[0030] 81 Wasser werden in einem mit einem Rührer versehenen, beheizbaren Fällbehälter vorgelegt und anschließend werden 1,2 kg Soda zugegeben. Nach dem Sodazusatz erfolgt das Aufheizen der Suspension auf eine Temperatur von 80 - 90°C unter Rühren. Nach dem vollständigen Lösen der Soda beginnt die Dosierung einer Lösung, die neben Nickel und Titan in Form von Nitrat beziehungsweise Oxisulfat auch festes Titanoxid enthält. Das Molverhältnis von Nickel zu TiO_2 beträgt ca. 4. Das Masseverhältnis des als Titanylsulfat in Lösung befindlichen TiO_2 zum festen TiO_2 liegt bei etwa 3. Die Fälltemperatur liegt bei ca. 85°C. Die Fällung ist beim Erreichen eines pH-Wertes von 8 - 8,5 abgeschlossen. Die Gesamtfällzeit beträgt ca. 2h. Im Anschluss an die Fällung wird die Suspension noch ca. 2h bei obigen Temperaturen nachgerührt, danach filtriert und so lange mit alkalifreiem Wasser gewaschen bis der Na_2O -Gehalt im Filterkuchen <0,3 %, bezogen auf den Glührückstand des bei 800°C getemperten Filterkuchens, liegt. Anschließend wird der Filterkuchen ca. 15h bei Temperaturen von 120 - 150°C getrocknet und bei 450°C calciniert.

[0031] Nach der Calcinierung wird das Zwischenprodukt gemahlen, tablettiert, im Wasserstoffstrom 6h bei 420°C reduziert und in einem CO_2 /Stickstoffstrom mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 1 Vol.% bei Temperaturen unter 80°C behandelt.

[0032] Der reduzierte und stabilisierte Katalysator enthält ca. 65 % Nickel und 20 % TiO_2 bezogen auf den Gesamtkatalysator. Er weist einen Nickelreduktionsgrad, ausgedrückt durch das Verhältnis von metallischem Nickel zum Gesamtnickel von ca. 80 %, auf. Die mittlere Nickelprimärteilchengröße liegt bei 59 Å.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

[0033] 81 Wasser werden in einem beheizbaren Fällbehälter vorgelegt und anschließend wird eine Nickel-, ZrO_2 und TiO_2 enthaltende Lösung zugegeben. Das Molverhältnis von Nickel zu ZrO_2 zu TiO_2 liegt bei 1:0,07:0,11. Das Zirkonoxid wurde sowohl in fester als auch in gelöster Form als ZrO_2 beziehungsweise Zirkonylnitratlösung zugesetzt. Das Masseverhältnis von in Lösung befindlichem zum festem Zirkon betrug bei dem Fällansatz ca. 3. Nach der Zugabe der Lösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt und anschließend mit einer Sodalösung (150g Soda/l Lösung) bis zum pH-Wert von 8 - 8,5 gefällt. Die Fäll- und Nachrührzeit betrug ebenfalls je 2h.

[0034] Die weitere Verarbeitung des Katalysators erfolgte wie im Beispiel 1. Die Reduktion des Katalysatorvorläufers wurde 6h bei einer Temperatur von 450°C vorgenommen.

[0035] Der Fertigmatalysator hatte einen Nickelgehalt von ca. 66 %, einen ZrO_2 - und einen TiO_2 -Gehalt von je ca. 10 %. Der Reduktionsgrad lag bei ca. 85 %. Die mittlere Nickelprimärteilchengröße betrug 80 Å.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

[0036] 81 Wasser werden in einem mit einem Rührer versehenen, beheizbaren Fällbehälter vorgelegt und anschließend erfolgt die Dosierung einer Lösung, die Kobalt und Titan in Form von Nitrat beziehungsweise Oxysulfat enthält. Das Molverhältnis von Kobalt zu TiO_2 in der Metalllösung beträgt ca. 2. Nach Zugabe der Lösung wird auf eine Temperatur von 80°C unter Rühren aufgeheizt und anschließend nach Erreichen der Temperatur mit der Fällung begonnen. Als Fällmittel dient eine wässrige Sodalösung mit einer Na_2CO_3 -Konzentration von ca. 180g/l. Die Fällzeit und Nachrührzeit bei Temperaturen von 80 - 90°C betragen je etwa 2h. Die Fällung war nach Einstellung eines pH-Wertes von

8,5 - 8,8 abgeschlossen.

[0037] Die Trocknung des Katalysators erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Die Calcinierung wurde bei Temperaturen von 350°C vorgenommen. Im Anschluss an die Calcinierung wurde das körnige Zwischenprodukt grob gemahlen und anschließend unter Zusatz von Graphit locker tablettiert. Die Reduktion im Wasserstoffstrom wurde bei 350°C vorgenommen und danach wurde der Katalysator im CO₂/Stickstoffstrom mit O₂-Gehalten von 0,1 - 0,5 Vol.-% stabilisiert.

[0038] Der fertige Katalysator enthält ca. 50 % Kobalt und 35 % TiO₂. Der Reduktionsgrad lag bei ca. 60 % und die mittlere Kristallitgröße bei 115 Å.

[0039] Die reduzierten und stabilisierten Katalysatoren der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3 werden auf eine Korngröße von <63 µm gemahlen und anschließend für die Suspensionphasenhydrierung von Glucose bei 135°C und 125 bar (Beispiel 1-3) eingesetzt. Die Katalysatoren der erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 werden zudem in der Nitrobenzenhydrierung katalytisch getestet.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

[0040] 81 Wasser werden im Fällbehälter vorgelegt und anschließend werden ca. 1,4 kg NaHCO₃ unter Rühren zugegeben. Danach erfolgt das Aufheizen auf eine Temperatur von ca. 80°C und nach vollständigem Lösen des Bicarbonates wird mit der Fällung begonnen. Die zum Einsatz kommende Metalllösung enthält Nickel, Zirkon und Titan in Form von Nitrat, Oxinitrat und Oxisulfat. Das Molverhältnis von Nickel zu ZrO₂ zu TiO₂ in der Lösung beträgt 1 : 0,143 : 0,22. Die Fällung wird bei einer Temperatur von 80°C bis zu einem pH-Wert von 8,8 durchgeführt. Die Fäll- und Nachrührzeiten sind mit denen in den vorigen Beispielen genannten identisch. Die Fällsuspension wird anschließend filtriert und der Filterkuchen mit Reinstkondensat gewaschen. Der Filterkuchen wird danach erneut in Wasser redispersiert und die so hergestellte Slurry in einem Sprühtrockner versprüht. Das anfallende pulverförmige Trockenprodukt wird unter Verwendung von Wasser, HNO₃ und einem geeigneten Bindemittel peptisiert und anschließend zu 2 mm Vollsträngen extrudiert. Nach Trocknung und Calcinierung bei Temperaturen von 130°C beziehungsweise 400°C erfolgt die Reduktion der Formlinge bei einer Temperatur von 420°C im Wasserstoffstrom. Die Stabilisierung wird wie im Beispiel 1 beschrieben vorgenommen.

[0041] Der fertige Katalysator hat einen Gehalt an Nickel von ca. 55 %, der ZrO₂ und TiO₂-Gehalt lag bei je ca. 17 %. Der Hafniumgehalt (berechnet als HfO₂) beträgt ca. 0,5 %. Der Reduktionsgrad ist ca. 80 %, die mittlere Kristallitgröße 52 Å und die Kantenfestigkeit der Extrudate ca. 8 N/mm. Der Hafniumgehalt resultiert aus den Verunreinigungen der Zr⁴⁺-Salzlösung.

[0042] Der Katalysator wird für die Hydrierung von Glucose im Festbettverfahren bei einer Temperatur von 105 - 120°C und einem Druck von 220 bar eingesetzt. Verwendet wurde eine 40 %ige Glucoselösung.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

[0043] Wie im Beispiel 1 beschrieben, wird Wasser im Fällbehälter vorgelegt und danach Soda unter Rühren zugeetzt. Nach Lösen der Soda wird festes TiO₂ mit einer mittleren Korngröße von 7 µm in die Lösung gegeben und anschließend auf eine Temperatur von 90 - 95°C aufgeheizt. Die Fällung wird unter Einsatz einer vereinigten Nickel-, Kobaltnitrat- und Titanoxisulfatlösung bis zu einem pH-Wert von 8,5 durchgeführt. Die Fäll- und Nachrührzeit beträgt je 1,5h. Das Molverhältnis von Nickel zu Kobalt zu TiO₂ liegt in der Fälllösung bei 1 : 0,33 : 0,65. Das Masseverhältnis zwischen festem und gelöstem TiO₂ ist 1.

[0044] Nach Abschluss der Fällung wird, wie schon beschrieben, filtriert, gewaschen und der Filterkuchen im Wasser redispersiert und versprüht. Die mittlere Korngröße des versprühten Materials liegt bei 10 µm. Das Trockenprodukt wird bei 380°C reduziert. Nach Abschluss der Reduktion wird im Inertgasstrom abgekühlt und danach das pyrophore, reduzierte Katalysatorpulver unter Luftausschluss in ein handelsübliches gehärtetes Talgfettamin (Distearylamin) eingetragen.

[0045] Der reduzierte (nicht eingetragene) Katalysator weist eine Zusammensetzung von 40 % Nickel, 13 % Kobalt und 33 % TiO₂ auf. Der Reduktionsgrad liegt bei 85 %, die mittlere Metallkristallitgröße bei 93 Å.

[0046] Der Katalysator wurde für die Hydrierung von Fettsäurenitrilen zu primären Aminen in der Suspensionsphase getestet.

Beispiel 6 Vergleichsbeispiel

[0047] 305,76 g Ni (NO₃)₂ · 6 H₂O und 29,52 g Al (NO₃)₃ · 9H₂O werden in 1760 ml destilliertem Wasser und 2,32 g Zirkoncarbonat in 9 ml HNO₃ (56 Masse-%) gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und auf 101°C erhitzt. Diese Mischsalzlösung wird innerhalb von 3 Minuten gleichmäßig zu einer 100°C heißen und intensiv gerührten Sodälösung gegeben, die aus 147,04 g Soda und 1416 ml destilliertem Wasser hergestellt worden ist. In die frisch gefällte Sus-

pension werden 27,76 g Kieselgur eingerührt und die dabei entstehende Mischung wird noch weitere 3 Minuten gerührt. Das Fällprodukt wird anschließend filtriert und mit heißem Wasser gewaschen, bis der Alkaligehalt des Waschwassers ca. 20 mg $\text{Na}_2\text{O/l}$ beträgt. Der auf diese Weise erhaltene Filterkuchen wird in 70°C heißem Wasser suspendiert (Mengenverhältnis Filterkuchen zu Wasser = 1:1), 60 Minuten gerührt und nachfolgend erneut filtriert. Der hierbei entstehende Filterkuchen wird zu zylinderförmigen Formkörpern (Durchmesser 5 mm, Länge 8 bis 10 mm) extrudiert und anschließend bei steigender Temperatur (50 bis 60°C) mit Luft auf einen Restgehalt an Wasser <10 Masse-% bezogen auf getrocknete Masse, getrocknet. Das getrocknete Material wird im Wasserstoffstrom nach vorheriger Inertisierung im Stickstoffstrom (1000 v/vh, 30 Minuten) mit einer Belastung von 400 v/vh und einer Aufheizzeit von 5°C/min auf 470°C hochgeheizt und über einen Zeitraum von 4h bei dieser Temperatur reduziert. Die Stabilisierung wurde wie in den erfindungsgemäßen Beispielen vorgenommen.

[0048] Die Katalysatoren wurden wie folgt katalytisch charakterisiert:

A) Hydrierung von Glucose mit einem 0,5 l Rührautoklav und einer Wasserstoffverbrauchsmessung bei konstantem Druck:

Reaktionsgemisch:	120 g Glucose, 90 g Wasser und 1,2 g Katalysator (Korngröße <63 μm)
Druck	125 bar
Reaktionstemperatur	135°C
Rührgeschwindigkeit	2000 Umdrehungen / Minute

Als Aktivitätsmaß dient die Reaktionszeit, die erforderlich ist, um 98,5 % der Glucose zu hydrieren.

B) Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin im 0,5 l Autoklav mit Wasserstoffverbrauchsmessung bei konstantem Reaktionsdruck:

Reaktionsgemisch	80 g Nitrobenzol, 40 g Wasser und 0,25 g Katalysator (Korngröße <63 μm)
Reaktionsdruck	25 bar
Reaktionstemperatur	120°C
Rührgeschwindigkeit	2000 Umdrehungen / Minute

Als Maß für die Hydrieraktivität diene die Zeit, in der 100 % des Nitrobenzols umgesetzt worden sind.

C) Hydrierung von Glucose zu Sorbitol im Festbettverfahren

Einsatzsubstrat	40 %ige wässrige Glucoselösung
Reaktionsdruck (bar)	220
Reaktionstemperatur (°C)	variabel bis zum Erreichen eines Mindestumsatzes von 99,8 %
Durchsatz Glucoselsg. (l/h)	0,7
= Belastung (v/vh)	1

Vor Beginn der Hydrierung werden die Katalysatoren 4h bei 180°C im Wasserstoffstrom aktiviert. Als Aktivitäts- und Selektivitätsmaß dient die Reaktionstemperatur, die zum Erreichen eines Umsatzes von 99,8 % eingestellt werden muss sowie die Sorbitolausbeute.

D) Hydrierung von Oleylnitril zu Oleylamin

Batchverfahren	
Reaktionsgemisch:	150 g Oleylnitril, 33 g Ammoniak und 2,5 g Katalysator (in Fett eingetragen); Einwaage: ohne Fett
Reaktionstemperatur	140°C
Reaktionsdruck	75 bar
Rührgeschwindigkeit	2100 Umdrehungen / Minute

(fortgesetzt)

Batchverfahren	
Hydrierzeit	130 Minuten

[0049] Die Stabilität der Katalysatoren wurde durch die durchschnittliche Metallkristallgröße charakterisiert, die sich nach einer 100-stündigen Behandlung im Reaktionsgemisch nach der Hydrierung des Nitrobenzols unter den Druck- und Temperaturbedingungen der Hydrierung einstellt.

[0050] Die mittlere Metallkristallgröße wurde mit einem Meßplatz der Firma Rich. Seifart & Co. Freiburger-Präzisionsmechanik GmbH bestimmt, indem für Nickel und für kubisch kristallisiertes Co die Streukurvenausschnitte senkrecht zur (200) - Netzebene beziehungsweise für hexagonal kristallisiertes Co senkrecht zur (101) - Netzebene aus der Interferenzlinienverbreiterung unter folgenden Bedingungen aufgenommen worden sind.

Generatordaten	34 kV/20mA
Goniometer	HZG4
Strahlung	Cu-K α
Filter	C - Monochromator
Winkelbereich	$2\theta = 41^\circ - 49^\circ$
Schrittweite	$\Delta\theta = 0,05^\circ$
Zählzeit	20 s

[0051] Die Katalysatoren werden durch die Daten der folgenden Tabellen charakterisiert:

Tabelle 1

Ergebnisse der katalytischen Prüfung in der Nitrobenzol- und Glucosehydrierung (Suspensionsverfahren)					
Katalysator	Hydrierzeit für Nitrobenzol in min (Umsatz: 100 %)	Anilinausbeute in %	Hydrierzeit für Glucose in min (Umsatz: 98,5 %)	mittlere Ni-Kristallitgröße in Å (vor der Reaktion)	mittlere Ni-Kristallitgröße in Å (nach dem Stabilitätstest)
Beispiel 1	90	99,3	38	59	64
Beispiel 2	94	99,2	40	80	88
Beispiel 3	-	-	37	-	-
Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)	129	98,7	50	72	107

Tabelle 2

Ergebnisse der katalytischen Prüfung in der Glucosehydrierung (Festbettverfahren)		
Katalysator	Temperatur für das Erreichen des Umsatzes von 99,8 %	Sorbitol ausbeute ¹⁾ in %
Beispiel 4	105°C	98,6
Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)	114°C	96,1

¹⁾ nach 100 h Reaktionszeit

Tabelle 3

Ergebnisse der katalytischen Prüfung bei der Hydrierung von Oleylnitril zu Oleylamin		
Katalysator	Umsatz in %	Ausbeute an Oleylamin (primär) in %
Beispiel 5	99,1	98,8
Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)	98,0	96,4

[0052] Die Vorzüge der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden durch die hohen katalytischen Aktivitäten und hohen Stabilitäten ausgewiesen. Die besseren Stabilitäten werden durch die geringen Zunahmen der Metallkristallitgröße belegt.

Patentansprüche

- Katalysator, insbesondere für die Hydrierung von funktionellen Gruppen organischer Verbindungen, enthaltend Nickel und/oder Kobalt auf einem TiO_2 -haltigen Träger, wobei der Katalysator reduziert ist, Metallkristallite mit Kristallgrößen von $<120 \text{ \AA}$, im reduzierten und passivierten Zustand einen Gesamt-Gehalt von 20 bis 80 Masse-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators) an Nickel, Kobalt oder Nickel und Kobalt, einen TiO_2 -Gehalt von 10 - 80 Masse-%, und nach einer einstündigen Nachreduktion bei 100°C einen Reduktionsgrad von mindestens 55 % besitzt.
- Katalysator nach Anspruch 1, wobei der TiO_2 -haltige Träger einen SiO_2 -Gehalt von maximal 20 Masse-% (bezogen auf Gesamtmasse des Katalysators) aufweist.
- Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei der TiO_2 -haltige Träger einen ZrO_2 -Gehalt von maximal 60 Masse-% (bezogen auf Gesamtmasse des Katalysators) aufweist.
- Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der TiO_2 -haltige Träger einen HfO_2 -Gehalt von maximal 5 Masse-% (bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators) aufweist.
- Katalysator nach Anspruch 1, wobei der reduzierte Katalysator stabilisiert ist.
- Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator einen Gesamtmetallgehalt von Kobalt und/oder Nickel >50 Masse-% und eine durchschnittliche Metallkristallitgröße von $<100 \text{ \AA}$ aufweist.
- Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Katalysator einen Metallgehalt von Kobalt und Nickel <50 Masse-% und eine durchschnittliche Metallkristallitgröße von $<60 \text{ \AA}$ aufweist.
- Katalysator nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei der Katalysator in reduzierter und stabilisierter Form als Pulver mit Korngrößen von 1 bis $200 \mu\text{m}$ vorliegt.
- Katalysator nach Anspruch 5, wobei der Katalysator als Pulver mit Korngrößen von 1 bis $30 \mu\text{m}$ vorliegt.
- Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Katalysator in Form von Extrudaten, Kugeln oder Tabletten vorliegt.
- Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator in einem geeigneten Medium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkohole, Fettamine oder andere Schutzmittel vorliegt.
- Verfahren zur Herstellung eines Ni- und/oder Co-haltigen Trägerkatalysators, insbesondere für die Hydrierung von funktionellen Gruppen organischer Verbindungen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei durch Fällen aus einer Lösung enthaltend ein Gemisch aus Salzen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus a) Ni^{2+} und Ti^{4+} , b) Ni^{2+} und Co^{2+} und Ti^{4+} , und c) Co^{2+} und Ti^{4+} mit einer basischen Lösung, insbesondere einer Lösung von NaOH , NaHCO_3 oder Na_2CO_3 oder eines Gemisches mindestens zweier dieser Substanzen, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 9,5 ein Fällprodukt erhalten wird, welches nach Filtration gewaschen, danach bei Temperaturen von 80°C bis 150°C getrocknet, bei Temperaturen von 250 bis 700°C calciniert, und mit Wasserstoff bei Tempe-

turen von 300°C bis 550°C reduziert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Katalysator nach dem Calcinieren inertisiert wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei der Katalysator nach der Reduktion inertisiert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, wobei der reduzierte und gegebenenfalls inertisierte Katalysator im Anschluss an die Reduktion beziehungsweise Inertisierung stabilisiert wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei der Katalysator nach der Reduktion und gegebenenfalls erfolgten inertisierung direkt in ein Medium eingetragen wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, wobei die Lösung enthaltend ein Gemisch aus Salzen Zr^{4+} enthält.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, wobei die Lösung enthaltend ein Gemisch aus Salzen Anteile von TiO_2 oder TiO_2 - ZrO_2 -Gemischen oder TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 -Gemischen enthält, vorzugsweise in suspendierter Form, wobei der Anteil des TiO_2 -haltigen Trägers im reduzierten Katalysator aus den oxidischen Zusätzen maximal 80 % beträgt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, wobei die Fällung bei Temperaturen von 65°C bis 100°C vorgenommen wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19, wobei nach Erreichen des End-pH-Wertes die erhaltene Fällsuspension für 0,5 bis 4 Stunden nachgerührt wird, bevor eine Weiterbearbeitung erfolgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 20, wobei der basischen Lösung eine lösliche Si^{4+} -Verbindung zugesetzt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die lösliche Si^{4+} -Verbindung Wasserglas ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 11 0932

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P, X	EP 1 033 361 A (BASF AG) 6. September 2000 (2000-09-06) * Absätze '0022!', '0023!', '0033!', '0034!', '0037!'-'0041!', '0046!', '0051!' * * Anspruch 1 *	1-4, 6, 7, 11	B01J23/75 B01J23/755 B01J21/06 B01J35/10 B01J37/03 C07C209/36 C07C29/141
X	US 3 794 588 A (STILES A) 26. Februar 1974 (1974-02-26) * Spalte 2, Zeile 44-48 * * Spalte 2, Zeile 58-64 * * Spalte 2, Zeile 69, 70 * * Spalte 3, Zeile 10-19 * * Spalte 25-32 * * Spalte 3, Zeile 59-61 * * Spalte 4, Zeile 1-8 * * Spalte 4, Zeile 58, 59 * * Spalte 5, Zeile 10-17 * * Spalte 6, Zeile 8-12 * * Beispiel 5 *	1, 12, 18-20	
X	DE 27 12 909 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 13. Oktober 1977 (1977-10-13) * Ansprüche 1-4, 9, 11 * * Seite 7, Zeile 1-4 * * Seite 9, Zeile 16 - Seite 13, Zeile 3 * * Seite 23, Zeile 1 - Seite 25; Tabelle 4 *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B01J C07C
X	EP 0 672 452 A (BASF AG) 20. September 1995 (1995-09-20) * Seite 2, Zeile 50, 51 * * Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 4 * * Ansprüche 1-6 *	1-3, 10, 12, 13	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 8. Oktober 2001	Prüfer Gosselin, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologische Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPC FORM 1503 03.82 (P4/C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 0932

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 335 222 A (HOECHST AG) 4. Oktober 1989 (1989-10-04) * Seite 2, Zeile 46,47 * * Seite 3, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 30 * * Seite 4, Zeile 51 - Zeile 56 *	12	
A	DE 26 06 068 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 18. August 1977 (1977-08-18) * Seite 11, Zeile 2 - Zeile 4 * * Seite 11, Zeile 12 - Zeile 13 * * Seite 11, Zeile 24 - Seite 12, Zeile 3 * * Seite 19, Zeile 16 - Zeile 24 *	1-4	
A	EP 0 854 148 A (SUEDZUCKER AG) 22. Juli 1998 (1998-07-22) * Seite 3, Zeile 15 - Zeile 21 * * Seite 3, Zeile 39 * * Ansprüche 1-5 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 8. Oktober 2001	Prüfer Gosselin, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist U : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1603 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 0932

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr

08-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1033361 A	06-09-2000	DE 19909168 A1	07-09-2000
		CN 1269353 A	11-10-2000
		EP 1033361 A1	06-09-2000
		JP 2000256279 A	19-09-2000
		US 6140539 A	31-10-2000
US 3794588 A	26-02-1974	KEINE	
DE 2712909 A	13-10-1977	US 4042614 A	16-08-1977
		US 4042615 A	16-08-1977
		AU 2345577 A	28-09-1978
		CA 1077525 A1	13-05-1980
		DE 2712909 A1	13-10-1977
		FR 2347326 A1	04-11-1977
		JP 52122307 A	14-10-1977
		ZA 7701759 A	29-03-1978
		AU 516286 B2	28-05-1981
		US 4116994 A	26-09-1978
EP 0672452 A	20-09-1995	EP 0672452 A1	20-09-1995
		BR 9507072 A	09-09-1997
		CA 2185588 A1	21-09-1995
		CN 1146164 A	26-03-1997
		DE 59402754 D1	19-06-1997
		WO 9524964 A1	21-09-1995
		ES 2101376 T3	01-07-1997
		JP 9510140 T	14-10-1997
		US 5736484 A	07-04-1998
EP 0335222 A	04-10-1989	DE 3811038 A1	12-10-1989
		AT 83172 T	15-12-1992
		AU 3177689 A	05-10-1989
		CA 1330983 A1	26-07-1994
		DE 58902925 D1	21-01-1993
		EP 0335222 A1	04-10-1989
		ES 2053841 T3	01-08-1994
		JP 1911308 C	09-03-1995
		JP 2009445 A	12-01-1990
		JP 6034920 B	11-05-1994
		US 4956328 A	11-09-1990
		ZA 8902232 A	29-11-1989
DE 2606068 A	18-08-1977	DE 2606068 A1	18-08-1977
EP 0854148 A	22-07-1998	DE 19701439 A1	23-07-1998
		AU 730406 B2	08-03-2001

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 0932

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0854148 A		AU 5210198 A	23-07-1998
		BR 9800336 A	07-12-1999
		CA 2227310 A1	17-07-1998
		EP 0854148 A1	22-07-1998
		JP 3192627 B2	30-07-2001
		JP 11001490 A	06-01-1999
		US 6103894 A	15-08-2000
<hr/>			

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)